

10/814,311

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-241705

(43)Date of publication of application : 16.09.1997

(51)Int.Cl.

B22F 3/26

C22C 1/04

C22C 27/04

(21)Application number : 08-050216

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 07.03.1996

(72)Inventor : OKUHATA TAKAHIRO

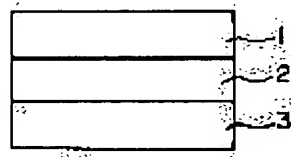
AOYAMA HITOSHI

TAKAHASHI MASASHI

(54) FUNCTIONALLY GRADIENT MATERIAL AND ITS PRODUCTION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a functionally gradient material free from the generation of warps and cracks and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: This is a functionally gradient material composed of a high m.p. material contg. a low m.p. material high in thermal conductivity, and in which the relative density of the high m.p. material to the low m.p. material continuously or stepwise changes from one side to the other side, and the high relative density side of the high m.p. material is composed of a high m.p. metal or alloy 1 having high ductility and high strength.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

31.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3600350

[Date of registration] 24.09.2004

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the functionally gradient material which consists of a refractory material containing a thermally conductive high low-melt point point ingredient, and the relative density of the refractory material to a low-melt point point ingredient is the functionally gradient material which is changing from one side to the another side side continuously or gradually, and is constituted with the refractory metal or alloy with which the high relative density side of said refractory material has the Takanobu nature or high intensity.

[Claim 2] Said low-melt point point ingredient is a functionally gradient material according to claim 1 which is one or more sorts chosen from Cu, Ag, and those alloys.

[Claim 3] Said refractory material is a functionally gradient material according to claim 1 which is one or more sorts chosen from W, Mo, those alloys, and the ceramics.

[Claim 4] Said refractory metal or alloy is a functionally gradient material according to claim 1 which is one or more sorts chosen from W, Mo, and those alloys.

[Claim 5] The process of the diameter refractory material powder layer of a granule which particle size is increased one by one up and down so that particle size may become symmetrical by the upper and lower sides, respectively, and carries out the laminating of the diameter refractory material powder layer of a large drop more than one layer or two-layer, and is fabricated, When the relative density of the layer corresponding to the process which sinters the fabricated layered product, and said diameter refractory material powder layer of a granule of the obtained sintered compact is 90% or more At a core, a sintered compact is cut mostly. the layer corresponding to said diameter refractory material powder layer of a granule -- Without cutting, when the relative density of the layer corresponding to said diameter refractory material powder layer of a granule of the obtained sintered compact is less than 90% The manufacture approach of the functionally gradient material possessing the process which obtains the functionally gradient material which is changing continuously [the relative density of the refractory material to a low-melt point point ingredient], or gradually [carry out infiltrating of the thermally conductive high low-melt point point ingredient to said sintered compact, and].

[Claim 6] The process of the diameter refractory material powder layer of a large drop which carries out the laminating of the diameter refractory material powder layer of a granule, and fabricates it up and down, respectively, The process which sinters the fabricated layered product, and the process which removes one side of said diameter refractory material powder layer of a granule of the obtained sintered compact, The manufacture approach of the functionally gradient material possessing the process which is made to carry out infiltrating of the thermally conductive high low-melt point point ingredient to said sintered compact, and obtains the functionally gradient material which is changing to the diameter refractory material powder layer side of a large drop continuously [the relative density of the refractory material to a low-melt point point ingredient], or gradually from the diameter refractory material powder layer side of a granule.

[Claim 7] The process which carries out the laminating of two or more refractory material powder layers from which particle size differs, and is fabricated, and the process which carries out the temperature up

of the fabricated layered product to sintering temperature by the 0.17-0.33 degrees C [/s] temperature gradient, The obtained sintered compact is made to carry out infiltrating of the thermally conductive high low-melt point point ingredient to the process sintered at sintering temperature. The manufacture approach of the functionally gradient material possessing the process which obtains the functionally gradient material which is changing from the diameter refractory material powder layer side of a granule to the diameter refractory material powder layer side of a large drop continuously [the relative density of the refractory material to a low-melt point point ingredient], or gradually.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a functionally gradient material and its manufacture approach, and relates to the functionally gradient material which consists of a tungsten and copper especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] Members, such as a diverter plate used for a nuclear fusion reactor, a beam dump, and a calorimeter, are exposed to the plasma, and are used under the very cruel environment where a high temperature load and a high particle load are received. As an ingredient which constitutes this member, the functionally gradient material which the refractory material which has thermal resistance like a tungsten (W), and a thermally conductive high low-melt point point ingredient like copper (Cu) were joined, and both presentation was changed in the direction of a laminating, and aimed at relaxation of thermal stress is proposed in recent years.

[0003] This W/Cu functionally gradient material is manufactured by the approach called for example, a sintering infiltration process. Manufacture of the W/Cu functionally gradient material by the sintering infiltration process is performed as follows. That is, W sintered compact from which particle size was changed, the laminating was carried out one by one, press molding was carried out, W powder was first sintered, and the consistency changed in the direction of a laminating is formed. In this case, the layer with a small particle size has a high consistency, and, as for the layer with a large particle size, a consistency becomes low. Subsequently, opening HIP (isotropic pressure pressurization between heat) processing is performed to W sintered compact, the closed pore in W sintered compact is crushed, and it leaves only an open pore. Finally Cu is infiltrated into the open pore of W sintered compact. Thus, the obtained functionally gradient material shows the inclination presentation which changes from W layers with few amounts of infiltrating of Cu with a high consistency to W layers with many amounts of infiltrating with a low consistency.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there are the following various problems in manufacture of the functionally gradient material by the sintering infiltration process explained above.

(1) Although a W/Cu functionally gradient material produces a heat shrink in the coagulation process of Cu after infiltrating [of Cu], the layer with the high consistency of W of a functionally gradient material has few amounts of infiltrating of Cu, or since infiltrating is not carried out at all, it will not be able to bear thermal stress but a crack will produce it.

[0005] (2) Since the particle size of W powder differs in the direction of a laminating, the rates of contraction after sintering differ greatly in the direction of a laminating, curvature arises in W sintered compact, or a crack occurs in it.

(3) In W powder layer of a low consistency with a big particle size, in case casting becomes poor and a molding object is moved at the time of molding, a crack occurs after KAKE **** and sintering.

[0006] (4) In W powder layer from which particle size differs, since the particle size of W powder of

each class differs when it sinters with the programming rate which is conventional about 5 degrees C/minute, since sintering initiation temperature differs, the sintering initiation temperature of each class differs. Therefore, if long duration maintenance is carried out at low temperature, sintering progresses, and since sintering does not progress, in a layer with a large particle size, a crack will produce only a layer with a small particle size between layers.

[0007] This invention is made in view of the above-mentioned trouble, and aims at offering the functionally gradient material which bears the thermal stress in the case of the solidification shrinkage of a low-melt point point [that a consistency is an infiltrating ingredient after infiltrating / of the low-melt point point ingredient to the refractory material which changed in the direction of a laminating] ingredient in a sintering infiltration process.

[0008] Curvature arises in the refractory material from which the consistency changed in the direction of a laminating, or other purposes of this invention are to offer the manufacture approach of the functionally gradient material which a crack does not generate.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, the relative density of a refractory material [as opposed to / the 1st invention (claim 1) consists of a refractory material containing a thermally conductive high low-melt point point ingredient, and / a low-melt point point ingredient] is the functionally gradient material which is changing from one side to the another side side continuously or gradually, and the high relative density side of said refractory material offers the functionally gradient material constitute with the refractory metal or alloy which has the Takanobu nature or high intensity.

[0010] In the 1st invention (claim 1), one or more sorts as which one or more sorts as which said low-melt point point ingredient was chosen from Cu, Ag, and those alloys, and said refractory material were chosen from W, Mo, those alloys, and the ceramics, said refractory metal, or an alloy can make a functionally gradient material (claims 2-4) one or more sorts chosen from W, Mo, and those alloys.

[0011] The 2nd invention (claim 5) The process of the diameter refractory material powder layer of a granule which particle size is increased one by one up and down so that particle size may become symmetrical by the upper and lower sides, respectively, and carries out the laminating of the diameter refractory material powder layer of a large drop more than one layer or two-layer, and is fabricated, When the relative density of the layer corresponding to the process which sinters the fabricated layered product, and said diameter refractory material powder layer of a granule of the obtained sintered compact is 90% or more At a core, a sintered compact is cut mostly. the layer corresponding to said diameter refractory material powder layer of a granule -- Without cutting, when the relative density of the layer corresponding to said diameter refractory material powder layer of a granule of the obtained sintered compact is less than 90% It carries out infiltrating of the thermally conductive high low-melt point point ingredient to said sintered compact, and the manufacture approach of the functionally gradient material possessing the process which obtains the functionally gradient material which is changing continuously [the relative density of the refractory material to a low-melt point point ingredient] or gradually is offered.

[0012] The 3rd invention (claim 6) The process of the diameter refractory material powder layer of a large drop which carries out the laminating of the diameter refractory material powder layer of a granule, and fabricates it up and down, respectively, The process which sinters the fabricated layered product, and the process which removes one side of said diameter refractory material powder layer of a granule of the obtained sintered compact, It carries out infiltrating of the thermally conductive high low-melt point point ingredient to said sintered compact, and the manufacture approach of the functionally gradient material possessing the process which obtains the functionally gradient material which is changing from the diameter refractory material powder layer side of a granule to the diameter refractory material powder layer side of a large drop continuously [the relative density of the refractory material to a low-melt point point ingredient] or gradually is offered.

[0013] The process which the 4th invention (claim 7) carries out the laminating of two or more refractory material powder layers from which particle size differs, and is fabricated, The process which

carries out the temperature up of the fabricated layered product to sintering temperature by the 0.17-0.33 degrees C [/s] temperature gradient, The obtained sintered compact is made to carry out infiltrating of the thermally conductive high low-melt point point ingredient to the process sintered at sintering temperature. The manufacture approach of the functionally gradient material possessing the process which obtains the functionally gradient material which is changing from the diameter refractory material powder layer side of a granule to the diameter refractory material powder layer side of a large drop continuously [the relative density of the refractory material to a low-melt point point ingredient] or gradually is offered.

[0014] Hereafter, this invention is explained more to a detail. 1st invention is characterized by being constituted with the refractory metal or alloy with which the high relative density side of a refractory material layer has high ductility.

[0015] In this case, as a low-melt point point ingredient, W, Mo, or those alloys can be used as Cu, Ag or those alloys, and a refractory material. as the concrete thing of the alloy of W and Mo -- various alloys, such as a Re-W alloy, a Re-Mo alloy, and a W-Mo alloy, and not only the alloy of said metals but Y2 O3 etc. -- various ingredients, such as various ceramic ingredients, are further raised for Mo or W etc. which the oxide of the rare earth containing Y distributed.

[0016] Moreover, as a refractory metal which has the ductility as used in the field of this invention, one or more sorts chosen from W, Mo, and its alloy can be used. As a concrete thing of the alloy of W and Mo, various ingredients, such as various alloys, such as a Re-W alloy, a Re-Mo alloy, and a W-Mo alloy, are raised.

[0017] In addition, the same ingredient may be used for said refractory material and refractory metal in this invention. The concrete presentation of the alloy of each Mo or W and the reason for presentation limitation are as follows.

[0018] (1) As for Re content in the alloy of Re-W *****, it is desirable that it is 1 - 50 % of the weight. At less than 1 % of the weight, the ductility of the alloy according [Re content] to addition of Re and the strong improvement effectiveness are not accepted, but, on the other hand, more becomes remarkable [the aggravation of the dispersibility of Re or the fall of a consistency in an alloy], if 50 % of the weight is exceeded, and it is not desirable.

[0019] (2) As for Re content in the alloy of Re-Mo *****, it is desirable that it is 1 - 50 % of the weight. At less than 1 % of the weight, the ductility of the alloy according [Re content] to addition of Re and the strong improvement effectiveness are not accepted, but, on the other hand, more becomes remarkable [the aggravation of the dispersibility of Re or the fall of a consistency in an alloy], if 50 % of the weight is exceeded, and it is not desirable. In addition, more desirable Re content is 3 - 30 % of the weight.

[0020] (3) As for Mo content in the alloy of W-Mo *****, it is desirable that it is 10 - 70 % of the weight. At less than 10 % of the weight, the ductile improvement effectiveness of the alloy according [Mo content] to addition of Mo is not accepted, and if 70 % of the weight is exceeded on the other hand, thermal resistance falls and it is not desirable.

[0021] (4) Y2 O3 in the alloy of Y2 O3-W *****. As for a rate, it is desirable that it is five to 50 volume %, and it is more desirable that it is 7.5 to 15 volume %. Y2 O3 A rate is Y2 O3 under in 5 volume %. It becomes difficult to demonstrate the effectiveness as sintering acid, and on the other hand, if 50 volume % is exceeded, while the mechanical strength of the obtained functionally gradient material will deteriorate, the workability at the time of carrying out fabricating becomes scarce. The mean particle diameter of W powder has desirable 0.5-4 micrometers, and its 2-3 micrometers are more desirable.

[0022] In addition, Y2 O3 The effectiveness of addition is as follows.

a. Y2 O3 The reinforcement of W can be improved and equal [to the heat shrink after infiltrating / of a low-melt point point ingredient / enough] now by adding.

[0023] b. Y2 O3 According to the pinning effectiveness, the fall on the strength by big-and-rough-izing of the crystal at the time of sintering can be suppressed.

c. The conditions of powder molding and sintering can be set up now in the large range rather than the

conventional process.

[0024] (5) Y2 O3 in the alloy of Y2 O3-Mo ***** As for a rate, it is desirable that it is five to 50 volume %, and it is more desirable that it is 7.5 to 15 volume %. Y2 O3 A rate is Y2 O3 under in 5 volume %. It becomes difficult to demonstrate the effectiveness as sintering acid, and on the other hand, if 50 volume % is exceeded, while the mechanical strength of the obtained functionally gradient material will deteriorate, the workability at the time of carrying out fabricating becomes scarce. The mean particle diameter of Mo powder has desirable 0.5-4 micrometers, and its 2-3 micrometers are more desirable.

[0025] Y2 O3 The effectiveness by addition is the same as that of the case of a Y2 O3-W alloy. The alloy mentioned above can be obtained by using the mixed powder of each component.

[0026] The functionally gradient material concerning the 1st invention can be obtained as follows. First, from refractory metal powder with a small particle size or the mixed powder for high-melting alloys, and it, the laminating of one layer or the refractory material powder layer beyond it which enlarged particle size one by one is carried out one by one, and it fabricates by the pressure of 49-196MPa. Subsequently, 14.4-86.4ks sintering is carried out at the sintering temperature of 1873-2473K by the hydrogen ambient atmosphere.

[0027] Next, 7.2 - 28.8ks and capsule free HIP processing are performed under the pressure of 98-196MPa, and the sintering temperature of 1873-2273K. Consequently, the sintered compact the consistency carried out [the sintered compact] sequential reduction from the refractory metal or the alloy layer is obtained.

[0028] Then, infiltrating canning HIP processing of a thermally conductive high low-melt point point ingredient is performed to this sintered compact. Processing conditions are 3.6-18ks(es) under the pressure of 49-294MPa, and the sintering temperature of 1323-1573K. At the end, it can finish-machine and the functionally gradient material concerning the 1st invention can be obtained.

[0029] Thus, the obtained functionally gradient material fully bears the thermal stress by the solidification shrinkage of a low-melt point point ingredient by which infiltrating was carried out, and a crack does not produce it. Particle size is increased one by one so that particle size may become symmetrical up and down, respectively, the laminating of the diameter refractory material powder layer of a large drop more than one layer or two-layer is carried out, and 2nd invention is characterized by the thing of the diameter refractory material powder layer of a granule for which shaping, sintering, etc. are performed.

[0030] In this 2nd invention, although infiltrating canning HIP processing of shaping of a layered product, sintering, capsule free HIP, and a low-melt point point ingredient is the same as that of the 1st invention, when the consistency of the diameter refractory material layer of a granule is 90% or more of high density, the process cut in parallel with a laminating side at the core of the diameter refractory material layer of a granule before infiltrating processing of a low-melt point point ingredient is performed. Subsequent infiltrating processing and subsequent finish-machining are the same as that of the 1st invention. Since infiltrating [of a low-melt point point ingredient] is performed also in the diameter refractory material layer of a granule convenient when the consistency of the diameter refractory material layer of a granule is less than 90%, it is not before infiltrating processing of a low-melt point point ingredient, and cutting is performed after infiltrating processing.

[0031] Thus, since distribution of particle size was performed by the upper and lower sides and shaping and sintering were performed by symmetry type, curvature does not arise or a crack does not generate the obtained functionally gradient material in the diameter refractory material layer of a granule.

[0032] In addition, the refractory material and the low-melt point point ingredient are usable in the same thing as the 1st invention. The 3rd invention is fabricated on both sides of the diameter refractory material powder layer of a large drop by the two-layer diameter refractory material powder layer of a granule, and is characterized by sintering. That is, it prevents that a crack occurs by springback in the diameter refractory material powder layer of a large drop by pinching the difficult diameter refractory material powder layer of a large drop of shaping by the two-layer diameter refractory material powder layer of a granule.

[0033] After performing infiltrating canning HIP processing of a thermally conductive high low-melt point point ingredient to the obtained sintered compact, one side of the two-layer diameter refractory material powder layers of a granule is removed. In addition, the refractory material and the low-melt point point ingredient are usable in the same thing as the 1st invention.

[0034] 4th invention is characterized by carrying out the temperature up of the layered product by which two or more refractory material powder layers from which particle size differs were fabricated to sintering temperature by the 0.17-0.33 degrees C [/ s] temperature gradient. That is, by speeding up a programming rate conventionally, effect by difference of the sintering initiation temperature of each class can be lessened, and generating of the crack between each class can be prevented.

[0035] In addition, since a Plastic solid becomes [a temperature gradient] an elevated temperature from ordinary temperature gradually in s in less than 0.17 degrees C / , the effect of a difference of the sintering temperature of each class will appear notably, and a crack will occur between each class. On the other hand, if a temperature gradient exceeds s in 0.33 degrees C / , since the gas of the core of a Plastic solid will not mainly have fallen out, the problem that the consistency of each class is not fully obtained or uniform sintering is not performed arises. A desirable temperature gradient is 0.22-0.28 degrees C/s. The refractory material and the low-melt point point ingredient are usable in the same thing as the 1st invention.

[0036]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the various examples of this invention are shown and this invention is explained more concretely.

an example 1 -- this example is an example concerning the 1st invention.

[0037] As shown in drawing 1 , as the diameter refractory metal of a granule, or an alloy powder layer 1, using five sorts of ingredients shown in the following table 1, the laminating of the W powder layer 3 of particle size of 2 or 9.0 micrometers of W powder layers with a particle size of 3.0 more micrometers was carried out to this, and this was fabricated by the pressure of 147MPa(s). This Plastic solid was sintered 28.8 kses in the hydrogen ambient atmosphere 2073K. Subsequently, 14.4ks(es) and capsule free HIP processing were performed by the pressure of 176MPa, and 2073K. Consequently, the relative density of the diameter refractory material layer 1 of a granule was a value shown in Table 1, and W layers of W layers of relative density of 3 of the relative density of 2 were 60**2% 80**2%.

[0038] Next, 7.2ks(es) and Cu infiltrating canning HIP processing were performed by the pressure of 98MPa, and 1373K. At the end, it finish-machined and 60mm around and six sorts of functionally gradient materials to which the three-layer laminating of the layer with a thickness of 2mm was carried out were obtained. When these functionally gradient materials were ground and dyeing osmosis flaw detection investigated the existence of generating of a crack, the result shown in the following table 1 was obtained.

[0039]

[Table 1]

高融点 金属／合金層	平均粒径 (μm)	H I P 後 の 高 融 点 金属／合金層の密度 (%)	クラック発生率
純 W	W:1μm	94～96	5P／10P
10vol% Y ₂ O ₃ -W	W:2μm, Y ₂ O ₃ :1μm	98～99	0P／10P
50 wt% Mo-W	W:2μm, Mo:3μm	98～99	0P／10P
30 wt% Re-W	W:1μm, Re:0.8μm	93～95	0P／10P
3 wt% Re-Mo	Mo:3μm, Re:0.8μm	95～97	0P／10P
純 Mo	Mo:3μm	98～99	0P／10P
10 wt% Y ₂ O ₃ -Mo	Mo:3μm, Y ₂ O ₃ :1μm	98～99	0P／10P

[0040] Generating of a crack was accepted, when pure W was used to there being all no generating of a crack when a good ductile metal or a ductile good alloy is used as a diameter refractory material of a granule so that clearly from the above-mentioned table 1.

[0041] an example 2 -- this example is an example concerning the 2nd invention. As shown in drawing 2, the laminating of W powder layer 11 with a mean particle diameter of 9 micrometers, W powder layer 12 with a mean particle diameter of 3 micrometers, W powder layer 13 with a mean particle diameter of 2 micrometers, W powder layer 14 with a mean particle diameter of 3 micrometers, and the W powder layer 15 with a mean particle diameter of 9 micrometers was carried out, and this was fabricated by the pressure of 147MPa(s). This Plastic solid was sintered 28.8 kses in the hydrogen ambient atmosphere 2073K. Subsequently, 14.4ks(es) and capsule free HIP processing were performed by the pressure of 176MPa, and 2073K. Consequently, for W powder layers 11 and 15, W powder layers 12 and 12 was [W powder layer 13 of each relative density] 88% 80% 60%. In addition, W powder layers 11, 12, 14, and 15 were [2mm and W powder layer 13 of the thickness of each layer] 6mm, and the whole magnitude was 14mm in 30mm around and thickness.

[0042] Next, 14.4ks(es) and Cu infiltrating processing were performed by 1373K the bottom of atmospheric pressure, and among the hydrogen ambient atmosphere. At the end, it finish-machined and ten sorts of functionally gradient materials were obtained. When these functionally gradient materials were ground and dyeing osmosis flaw detection investigated the existence of generating of a crack, a crack incidence rate (the number of cracks / the number of prototypes) is 0p/10p, and the crack was not observed at all.

[0043] an example 3 -- this example is also an example concerning the 2nd invention. As a W powder layer 13 shown in drawing 2 $R > 2$, by using W powder with a mean particle diameter of 1 micrometer, relative density of W powder layer 13 after capsule free HIP processing was made into 97%, and the sintered compact after capsule free HIP processing was cut at the core, and ten sorts of functionally gradient materials were created for having finished so that it might become 2mm of each class like the example 2 except for things.

[0044] When dyeing osmosis flaw detection investigated the existence of generating of the crack of these functionally gradient materials, a crack incidence rate (the number of cracks / the number of prototypes) is 0p/10p, and the crack was not observed at all.

[0045] the example 1 of a comparison -- this example of a comparison is an example of a comparison over the 2nd invention. As a W powder layer 13 shown in drawing 2, ten sorts of functionally gradient materials were created for having made relative density of W powder layer 13 after capsule free HIP processing into 97% like the example 2 except for things by using W powder with a mean particle diameter of 1 micrometer.

[0046] When dyeing osmosis flaw detection investigated the existence of generating of the crack of these functionally gradient materials, a crack incidence rate (the number of cracks / the number of prototypes) is 10p/10p, and generating of a crack was accepted in all samples.

[0047] The above example 2, example 3, and example 1 of a comparison show that it is necessary to cut the sintered compact after capsule free HIP processing at the core, and to perform Cu infiltrating processing when the relative density of a main layer is 90% or more of high density.

[0048] an example 4 -- this example starts the 3rd invention. As shown in drawing 3, the laminating of W powder layer 21 with a mean particle diameter of 3 micrometers, W powder layer 22 with a mean particle diameter of 9 micrometers, W powder layer 23 with a mean particle diameter of 3 micrometers, W powder layer 24 with a mean particle diameter of 1 micrometer, W powder layer 25 with a mean particle diameter of 3 micrometers, W powder layer 26 with a mean particle diameter of 9 micrometers, and the W powder layer 27 with a mean particle diameter of 3 micrometers was carried out, and this was fabricated by the pressure of 147MPa(s). The crack or the crack were not accepted in W powder layers 22 and 26 of the diameter of a large drop of the acquired Plastic solid at all about ten samples.

[0049] This Plastic solid was sintered 28.8 kses in the hydrogen ambient atmosphere 2073K. Subsequently, 14.4ks(es) and capsule free HIP processing were performed by the pressure of 176MPa,

and 2073K.

[0050] Next, it cut at the core of W powder layer 24, and further, between W powder layer 21 and W powder layer 22, between W powder layer 26 and W powder layer 27, it cut, respectively and ground. Then, 7.2ks(es) and Cu infiltrating canning HIP processing were performed by the pressure of 98MPa, and 1373K. At the end, it finish-machined, the three-layer laminating of the layer with 60 aroundmm and a thickness of 2mm was carried out, and the functionally gradient material by which Cu layer was prepared in the layer side corresponding to W powder layers 22 and 26 was obtained.

[0051] In addition, the relative density of three layers was 97%, 80%, and 60% sequentially from the high density side.

the example 2 of a comparison -- this example of a comparison receives the 3rd invention.

[0052] As shown in drawing 4, the laminating of W powder layer 31 with a mean particle diameter of 9 micrometers, W powder layer 32 with a mean particle diameter of 3 micrometers, W powder layer 33 with a mean particle diameter of 1 micrometer, W powder layer 33 with a mean particle diameter of 3 micrometers, and the W powder layer 34 with a mean particle diameter of 9 micrometers was carried out, and this was fabricated by the pressure of 147MPa(s). The crack was accepted in W powder layers 31 and 36 of the diameter of a large drop of the acquired Plastic solid about five samples.

[0053] This Plastic solid was sintered 28.8 kses in the hydrogen ambient atmosphere 2073K.

Subsequently, 14.4ks(es) and capsule free HIP processing were performed by the pressure of 176MPa, and 2073K.

[0054] Next, it cut and ground at the core of W powder layer 33. Then, 7.2ks(es) and Cu infiltrating canning HIP processing were performed by the pressure of 98MPa, and 1373K. At the end, it finish-machined, the three-layer laminating of the layer with 60 aroundmm and a thickness of 2mm was carried out, and the functionally gradient material by which Cu layer was prepared in the layer side corresponding to W powder layers 31 and 35 was obtained.

[0055] In addition, the relative density of three layers was 97%, 80%, and 60% sequentially from the high density side. From an example 4 and the example 2 of a comparison, by pinching W powder layer of the diameter of a large drop in W powder layer with a particle size smaller than it shows that the crack and crack after shaping can be prevented.

[0056] an example 5 -- this example starts the 4th invention. As shown in drawing 5, the laminating of W powder layer 41 with a mean particle diameter of 3 micrometers, W powder layer 42 with a mean particle diameter of 9 micrometers, W powder layer 43 with a mean particle diameter of 3 micrometers, W powder layer 44 with a mean particle diameter of 1 micrometer, W powder layer 45 with a mean particle diameter of 3 micrometers, W powder layer 46 with a mean particle diameter of 9 micrometers, and the W powder layer 47 with a mean particle diameter of 3 micrometers was carried out, and this was fabricated by the pressure of 147MPa(s).

[0057] this Plastic solid -- a hydrogen ambient atmosphere -- 2073K -- 28.8 -- it ks(ed) and sintered and the sintered compact with a 60mmx110mmx thickness of 16mm was obtained. s, s, sintering changed the temperature gradient of a temperature up in 0.05 degrees C /, 0.08 degrees C /, 0.12 degrees C /, 0.17 degrees C /, 0.22 degrees C /, 0.28 degrees C /, 0.33 degrees C /, 0.38 degrees C /, and 0.42 degrees C / [s and], and performed it s s s s s. When generating of the crack between each class after sintering was observed under the microscope, the result shown in the following table 2 was obtained.

[0058]

[Table 2]

温度勾配 (°C / s)	0.05	0.08	0.12	0.17	0.22	0.28	0.33	0.38	0.42
層間でのクラック発生率 (クラック数 / 試作数)	5 P / 5 P	5 P / 5 P	2 P / 5 P	0 P / 5 P	0 P / 5 P	0 P / 5 P	0 P / 5 P	2 P / 5 P	5 P / 5 P

[0059] According to the 0.17-0.33 degrees C [/s] temperature gradient, generating of a crack was observed by each between each class by this temperature gradient out of range to generating of a crack not being accepted between each class after sintering so that clearly from the above-mentioned table.

[0060]

[Effect of the Invention] Since the refractory metal or alloy layer which has ductility is prepared in the high density side according to the 1st invention as explained above, a functionally gradient material fully bears the thermal stress by the solidification shrinkage of a low-melt point point ingredient by which infiltrating was carried out, and a crack does not produce it. Moreover, according to the 2nd invention, since distribution of particle size is performed by the upper and lower sides and shaping and sintering are performed by symmetry type, curvature does not arise in a functionally gradient material, or a crack does not occur in the diameter refractory material layer of a granule. Furthermore, according to the 3rd invention, it is prevented by pinching the difficult diameter refractory material powder layer of a large drop of shaping by the two-layer diameter refractory material powder layer of a granule that a crack occurs by springback in the diameter refractory material powder layer of a large drop. Furthermore, according to the 4th invention, by speeding up the programming rate to sintering temperature conventionally, effect by difference of the sintering initiation temperature of each class can be lessened, and generating of the crack between each class can be prevented again.

[0061] As mentioned above, according to this invention, curvature arises in the functionally gradient material which bears the thermal stress in the case of the solidification shrinkage of an infiltrating ingredient, and a sintered compact, or the manufacture approach of the functionally gradient material which a crack does not generate is offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241705

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F 3/26			B 2 2 F 3/26	D
C 2 2 C 1/04			C 2 2 C 1/04	D
27/04			27/04	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-50216

(22) 出願日 平成8年(1996)3月7日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 奥畑 孝浩

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 青山 斉

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 高橋 雅士

神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地 株式会社東芝京浜事業所内

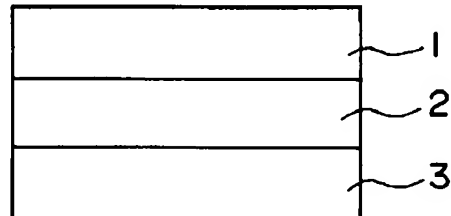
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 傾斜機能材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 反りが生じたり、クラックが発生することのない傾斜機能材料及びその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 熱伝導性の高い低融点材料を含有する高融点材料からなり、低融点材料に対する高融点材料の相対密度が、一方の側から他方の側に連続的又は段階的に変化している傾斜機能材料であって、前記高融点材料の高相対密度側は、高延性、高強度を有する高融点金属又は合金により構成されていることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱伝導性の高い低融点材料を含有する高融点材料からなり、低融点材料に対する高融点材料の相対密度が、一方の側から他方の側に連続的又は段階的に変化している傾斜機能材料であって、前記高融点材料の高相対密度側は、高延性又は高強度を有する高融点金属又は合金により構成されている傾斜機能材料。

【請求項2】 前記低融点材料は、Cu、Ag及びそれらの合金から選ばれた1種以上である請求項1に記載の傾斜機能材料。

【請求項3】 前記高融点材料は、W、Mo、それらの合金及びセラミックスから選ばれた1種以上である請求項1に記載の傾斜機能材料。

【請求項4】 前記高融点金属又は合金は、W、Mo及びそれらの合金から選ばれた1種以上である請求項1に記載の傾斜機能材料。

【請求項5】 小粒径高融点材料粉末層の上下に、それぞれ上下で粒径が対称となるように順次粒径を増大させて、1層又は2層以上の大粒径高融点材料粉末層を積層し、成形する工程と、成形された積層体を焼結する工程と、得られた焼結体の前記小粒径高融点材料粉末層に対応する層の相対密度が90%以上の場合には、前記小粒径高融点材料粉末層に対応する層のほぼ中心において焼結体を切断し、得られた焼結体の前記小粒径高融点材料粉末層に対応する層の相対密度が90%未満の場合には切断することなく、前記焼結体に熱伝導性の高い低融点材料を溶浸させ、低融点材料に対する高融点材料の相対密度が連続的又は段階的に変化している傾斜機能材料を得る工程を具備する傾斜機能材料の製造方法。

【請求項6】 大粒径高融点材料粉末層の上下に、それぞれ小粒径高融点材料粉末層を積層し、成形する工程と、成形された積層体を焼結する工程と、得られた焼結体の前記小粒径高融点材料粉末層の一方を除去する工程と、前記焼結体に熱伝導性の高い低融点材料を溶浸させ、小粒径高融点材料粉末層側から大粒径高融点材料粉末層側に低融点材料に対する高融点材料の相対密度が連続的又は段階的に変化している傾斜機能材料を得る工程を具備する傾斜機能材料の製造方法。

【請求項7】 粒径の異なる複数の高融点材料粉末層を積層し、成形する工程と、成形された積層体を、0.17~0.33℃/sの温度勾配で焼結温度まで昇温する工程と、焼結温度で焼結する工程と、得られた焼結体に熱伝導性の高い低融点材料を溶浸させ、小粒径高融点材料粉末層側から大粒径高融点材料粉末層側に低融点材料に対する高融点材料の相対密度が連続的又は段階的に変化している傾斜機能材料を得る工程を具備する傾斜機能材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、傾斜機能材料及び

その製造方法に係り、特に、タングステンと銅からなる傾斜機能材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 核融合炉に使用されるダイバータ板、ビームダンプ、カロリメーター等の部材は、プラズマにさらされ、高熱負荷及び高粒子負荷を受けるという極めて苛酷な環境の下で使用される。かかる部材を構成する材料として、近年、タングステン(W)のような耐熱性を有する高融点材料と、銅(Cu)のような熱伝導性の高い低融点材料とを接合し、両者の組成を積層方向に変化させて熱応力の緩和を図った傾斜機能材料が提案されている。

【0003】 このW/Cu傾斜機能材料は、例えば焼結溶浸法と呼ばれる方法により製造される。焼結溶浸法によるW/Cu傾斜機能材料の製造は、次のようにして行われる。即ち、まずW粉末を粒径を変えて順次積層し、プレス成型し、焼結して密度が積層方向に変化したW焼結体を形成する。この場合、粒径が小さい層は密度が高く、粒径が大きい層は密度が低くなる。次いで、W焼結体にオープンHIP(熱間等方圧加圧)処理を施し、W焼結体中の閉気孔を潰し、開気孔のみを残す。最後にW焼結体の開気孔中にCuを溶浸する。このようにして得た傾斜機能材料は、密度の高い、Cuの溶浸量の少ないW層から、密度の低い、溶浸量の多いW層まで変化する傾斜組成を示す。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、以上説明した焼結溶浸法による傾斜機能材料の製造には、以下のような種々の問題がある。

(1) W/Cu傾斜機能材料は、Cuの溶浸後、Cuの凝固過程において熱収縮を生ずるが、傾斜機能材料のWの密度の高い層は、Cuの溶浸量が少ないか、全く溶浸されないため、熱応力に耐えることが出来ず、クラックが生じてしまう。

【0005】 (2) W粉末の粒径が積層方向において異なるため、焼結後の収縮の割合が積層方向で大きく異なり、W焼結体に反りが生じたり、クラックが発生する。

(3) 粒径の大きな低密度のW粉末層では、成型時に成型不良となり、成型体を移動する際にカケたり、焼結後にクラックが発生したりする。

【0006】 (4) 粒径の異なるW粉末層では、焼結開始温度が異なるため、従来の5℃/分程度の昇温速度で焼結すると、各層のW粉末の粒径が異なるため、各層の焼結開始温度が異なる。したがって、低温で長時間保持されると、粒径が小さい層のみ焼結が進み、粒径が大きい層では焼結が進まないため、層間でクラックが生じてしまう。

【0007】 本発明は、上記の問題点を鑑みてなされ、焼結溶浸法における、密度が積層方向に変化した高融点材料への低融点材料の溶浸後の溶浸材料である低融点材

料の凝固収縮の際の熱応力に耐える傾斜機能材料を提供することを目的とする。

【0008】本発明の他の目的は、密度が積層方向に変化した高融点材料に反りが生じたり、クラックが発生することのない傾斜機能材料の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、第1の発明（請求項1）は、熱伝導性の高い低融点材料を含有する高融点材料からなり、低融点材料に対する高融点材料の相対密度が、一方の側から他方の側に連続的又は段階的に変化している傾斜機能材料であって、前記高融点材料の高相対密度側は、高延性又は高強度を有する高融点金属又は合金により構成されている傾斜機能材料を提供する。

【0010】第1の発明（請求項1）において、傾斜機能材料（請求項2～4）は、前記低融点材料がCu、Ag及びそれらの合金から選ばれた1種以上、前記高融点材料が、W、Mo、それらの合金及びセラミックスから選ばれた1種以上、前記高融点金属又は合金が、W、Mo及びそれらの合金から選ばれた1種以上とすることが出来る。

【0011】第2の発明（請求項5）は、小粒径高融点材料粉末層の上下に、それぞれ上下で粒径が対称となるように順次粒径を増大させて、1層又は2層以上の大粒径高融点材料粉末層を積層し、成形する工程と、成形された積層体を焼結する工程と、得られた焼結体の前記小粒径高融点材料粉末層に対応する層の相対密度が90%以上の場合には、前記小粒径高融点材料粉末層に対応する層のほぼ中心において焼結体を切断し、得られた焼結体の前記小粒径高融点材料粉末層に対応する層の相対密度が90%未満の場合には切断することなく、前記焼結体に熱伝導性の高い低融点材料を溶浸させ、低融点材料に対する高融点材料の相対密度が連続的又は段階的に変化している傾斜機能材料を得る工程を具備する傾斜機能材料の製造方法を提供する。

【0012】第3の発明（請求項6）は、大粒径高融点材料粉末層の上下に、それぞれ小粒径高融点材料粉末層を積層し、成形する工程と、成形された積層体を焼結する工程と、得られた焼結体の前記小粒径高融点材料粉末層の一方を除去する工程と、前記焼結体に熱伝導性の高い低融点材料を溶浸させ、小粒径高融点材料粉末層側から大粒径高融点材料粉末層側に低融点材料に対する高融点材料の相対密度が連続的又は段階的に変化している傾斜機能材料を得る工程を具備する傾斜機能材料の製造方法を提供する。

【0013】第4の発明（請求項7）は、粒径の異なる複数の高融点材料粉末層を積層し、成形する工程と、成形された積層体を、0.17～0.33℃/sの温度勾配で焼結温度まで昇温する工程と、焼結温度で焼結する

工程と、得られた焼結体に熱伝導性の高い低融点材料を溶浸させ、小粒径高融点材料粉末層側から大粒径高融点材料粉末層側に低融点材料に対する高融点材料の相対密度が連続的又は段階的に変化している傾斜機能材料を得る工程を具備する傾斜機能材料の製造方法を提供する。

【0014】以下、本発明について、より詳細に説明する。第1の発明は、高融点材料層の高相対密度側が、高い延性を有する高融点金属又は合金により構成されていることを特徴とする。

【0015】この場合、低融点材料としては、Cu、Ag又はそれらの合金、高融点材料としては、W、Mo又はそれらの合金を用いることが出来る。W、Moの合金の具体的なものとしては、Re-W合金、Re-Mo合金、W-Mo合金などの各種合金、前記金属同士の合金に限らず、Y₂O₃などのYを含む希土類の酸化物が分散したMo又はW等、さらには各種セラミックス材料など各種材料があげられる。

【0016】また、本発明でいう延性を有する高融点金属としては、W、Mo及びその合金から選ばれた1種以上を用いることが出来る。W及びMoの合金の具体的なものとしては、Re-W合金、Re-Mo合金、W-Mo合金などの各種合金などの各種材料があげられる。

【0017】なお、本発明においては、前記高融点材料と高融点金属は、同一の材料を使用してもよい。各Mo又はWの合金の具体的組成及び組成限定理由は、下記の通りである。

【0018】（1）Re-W合金

この合金中のRe含量は、1～50重量%であるのが好ましい。Re含量が1重量%未満では、Reの添加による合金の延性、強度の向上効果が認められず、一方、50重量%を越えると、合金中におけるReの分散性の悪化や密度の低下がより顕著となり、望ましくない。

【0019】（2）Re-Mo合金

この合金中のRe含量は、1～50重量%であるのが好ましい。Re含量が1重量%未満では、Reの添加による合金の延性、強度の向上効果が認められず、一方、50重量%を越えると、合金中におけるReの分散性の悪化や密度の低下がより顕著となり、望ましくない。なお、より好ましいRe含量は、3～30重量%である。

【0020】（3）W-Mo合金

この合金中のMo含量は、10～70重量%であるのが好ましい。Mo含量が10重量%未満では、Moの添加による合金の延性の向上効果が認められず、一方、70重量%を越えると、耐熱性が低下し、望ましくない。

【0021】（4）Y₂O₃-W合金

この合金中のY₂O₃の割合は、5～50体積%であるのが好ましく、7.5～15体積%であるのがより好ましい。Y₂O₃の割合が5体積%未満では、Y₂O₃の焼結助剤としての効果を発揮することが困難となり、一方、50体積%を越えると、得られた傾斜機能材料の機

機械的強度が劣化してしまうとともに、二次加工する際の加工性が乏しくなる。W粉末の平均粒径は、 $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ が好ましく、 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0022】なお、 Y_2O_3 の添加の効果は、次の通りである。

a. Y_2O_3 を添加することにより、Wの強度が改善され、低融点材料の溶浸後の熱収縮に充分耐え得るようになる。

【0023】b. Y_2O_3 のピン止め効果により、焼結時の結晶の粗大化による強度低下を抑えることが出来る。

c. 従来のプロセスよりも粉末成型、焼結の条件を広い範囲で設定できるようになる。

【0024】(5) Y_2O_3 -Mo合金

この合金中の Y_2O_3 の割合は、 $5 \sim 50$ 体積%であるのが好ましく、 $7.5 \sim 15$ 体積%であるのがより好ましい。 Y_2O_3 の割合が5体積%未満では、 Y_2O_3 の焼結助剤としての効果を発揮することが困難となり、一方、 50 体積%を越えると、得られた傾斜機能材料の機械的強度が劣化してしまうとともに、二次加工する際の加工性が乏しくなる。Mo粉末の平均粒径は、 $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ が好ましく、 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0025】 Y_2O_3 の添加による効果は、 Y_2O_3 -W合金の場合と同様である。以上挙げた合金は、各成分の混合粉末を用いることにより、得ることが出来る。

【0026】第1の発明に係る傾斜機能材料は、次のようにして得ることが出来る。まず、粒径の小さい高融点金属粉末又は高融点合金用混合粉末、及び、それより順次粒径を大きくした1層又はそれ以上の高融点材料粉末層を順次積層し、 $49 \sim 196 \text{MPa}$ の圧力で成形する。次いで、酸素雰囲気、 $1873 \sim 2473 \text{K}$ の焼結温度で、 $14.4 \sim 86.4 \text{ks}$ 焼結する。

【0027】次に、 $98 \sim 196 \text{MPa}$ の圧力、 $1873 \sim 2273 \text{K}$ の焼結温度の下で、 $7.2 \sim 28.8 \text{ks}$ 、カプセルフリーHIP処理を行う。その結果、密度が高融点金属又は合金層から順次減少した焼結体が得られる。

【0028】その後、この焼結体に熱伝導性の高い低融点材料の溶浸キャンニングHIP処理を行う。処理条件は、 $49 \sim 294 \text{MPa}$ の圧力、 $1323 \sim 1573 \text{K}$ の焼結温度の下で、 $3.6 \sim 18 \text{ks}$ である。最後に、仕上げ加工を行い、第1の発明に係る傾斜機能材料を得ることが出来る。

【0029】このようにして得た傾斜機能材料は、溶浸された低融点材料の凝固収縮による熱応力に充分に耐え、クラックが生ずることがない。第2の発明は、小粒径高融点材料粉末層の上下に、それぞれ粒径が対称となるように順次粒径を増大させて、1層又は2層以上の大粒径高融点材料粉末層を積層して、成形、焼結等を行うことを特徴とする。

【0030】この第2の発明では、積層体の成形、焼結、カプセルフリーHIP、低融点材料の溶浸キャンニングHIP処理は、第1の発明と同様であるが、小粒径高融点材料層の密度が 90% 以上の高密度である場合に、低融点材料の溶浸処理前に、小粒径高融点材料層の中心において、積層面に平行に切断する工程が行われる。その後の溶浸処理及び仕上げ加工は、第1の発明と同様である。小粒径高融点材料層の密度が 90% 未満の場合には、小粒径高融点材料層にも低融点材料の溶浸が支障なく行われるため、低融点材料の溶浸処理前にはなく、溶浸処理後に切断が行われる。

【0031】このようにして得た傾斜機能材料は、粒径の分布が上下で対称の形で成形、焼結が行われたため、反りが生じたり、小粒径高融点材料層にクラックが発生したりすることがない。

【0032】なお、高融点材料及び低融点材料は、第1の発明と同様のものを使用可能である。第3の発明は、大粒径高融点材料粉末層を2層の小粒径高融点材料粉末層により挟んで成形し、焼結することを特徴とする。即ち、成形の困難な大粒径高融点材料粉末層を2層の小粒径高融点材料粉末層により挟むことにより、大粒径高融点材料粉末層にスプリングバックによりクラックが発生することを防止するものである。

【0033】得られた焼結体に熱伝導性の高い低融点材料の溶浸キャンニングHIP処理を行った後、2層の小粒径高融点材料粉末層のうちの一方を除去する。なお、高融点材料及び低融点材料は、第1の発明と同様のものを使用可能である。

【0034】第4の発明は、粒径の異なる複数の高融点材料粉末層の成形された積層体を、 $0.17 \sim 0.33 \text{℃/s}$ の温度勾配で焼結温度まで昇温することを特徴とする。即ち、昇温速度を従来よりも速めることにより、各層の焼結開始温度の相違による影響を少なくすることが出来、各層間におけるクラックの発生を防止することが出来る。

【0035】なお、温度勾配が 0.17℃/s 未満では、成形体が徐々に常温から高温になるため、各層の焼結温度の相違の影響が顕著に表れ、各層間でクラックが発生してしまう。一方、温度勾配が 0.33℃/s を越えると、主として成形体の中心部のガスが抜けきらないため、各層の密度が充分に得られなかったり、均一な焼結が行われないという問題が生ずる。好ましい温度勾配は、 $0.22 \sim 0.28 \text{℃/s}$ である。高融点材料及び低融点材料は、第1の発明と同様のものを使用可能である。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明の種々の実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

実施例1

この実施例は、第1の発明に係る実施例である。

【0037】図1に示すように、小粒径高融点金属又は合金粉末層1として、下記表1に示す5種の材料を用い、これに更に3.0 μ mの粒径のW粉末層2、9.0 μ mの粒径のW粉末層3を積層し、これを147MPaの圧力で成形した。この成形体を水素雰囲気で2073Kで28.8ks、焼結した。次いで、176MPaの圧力、2073Kで14.4ks、カプセルフリーHIP処理を行った。その結果、小粒径高融点材料層1の相対密度は、表1に示す値であり、W層2の相対密度は80 \pm 2%、W層3の相対密度は60 \pm 2%であった。 * 10

高融点 金属/合金層	平均粒径 (μ m)	HIP後の高融点 金属/合金層の密度 (%)	クラック発生率
純 W	W:1 μ m	94~96	5P/10P
10vol% Y ₂ O ₃ -W	W:2 μ m, Y ₂ O ₃ :1 μ m	98~99	0P/10P
50 wt% Mo-W	W:2 μ m, Mo:3 μ m	98~99	0P/10P
30 wt% Re-W	W:1 μ m, Re:0.8 μ m	93~95	0P/10P
3 wt% Re-Mo	Mo:3 μ m, Re:0.8 μ m	95~97	0P/10P
純 Mo	Mo:3 μ m	98~99	0P/10P
10 wt% Y ₂ O ₃ -Mo	Mo:3 μ m, Y ₂ O ₃ :1 μ m	98~99	0P/10P

【0040】上記表1から明らかなように、小粒径高融点材料として延性の良好な金属又は合金を用いた場合には、いずれもクラックの発生が皆無であるのに対し、純Wを用いた場合には、クラックの発生が認められた。

【0041】実施例2

この実施例は、第2の発明に係る実施例である。図2に示すように、平均粒径9 μ mのW粉末層11、平均粒径3 μ mのW粉末層12、平均粒径2 μ mのW粉末層13、平均粒径3 μ mのW粉末層14、平均粒径9 μ mのW粉末層15を積層し、これを147MPaの圧力で成形した。この成形体を水素雰囲気中2073Kで28.8ks、焼結した。次いで、176MPaの圧力、2073Kで14.4ks、カプセルフリーHIP処理を行った。その結果、それぞれの相対密度は、W粉末層11、15が60%、W粉末層12、14が80%、W粉末層13が88%であった。なお、それぞれの層の厚さは、W粉末層11、12、14、15が2mm、W粉末層13が6mmであり、全体の大きさは、30mm四方、14mmの厚さであった。

【0042】次に、大気圧下、水素雰囲気中、1373Kで14.4ks、Cu溶浸処理を行った。最後に、仕上げ加工を行い、10種の傾斜機能材料が得られた。これら傾斜機能材料を研磨し、クラックの発生の有無を染色浸透探傷により調べたところ、クラック発生率（クラック数/試作数）は0p/10pであり、クラックは全く観察されなかった。

【0043】実施例3

* 【0038】次に、98MPaの圧力、1373Kで7.2ks、Cu溶浸キャニングHIP処理を行った。最後に、仕上げ加工を行い、60mm四方、2mmの厚さの層が3層積層された6種の傾斜機能材料が得られた。これら傾斜機能材料を研磨し、クラックの発生の有無を染色浸透探傷により調べたところ、下記表1に示す結果を得た。

【0039】

【表1】

※この実施例もまた、第2の発明に係る実施例である。図2に示すW粉末層13として、平均粒径1 μ mのW粉末を用いることにより、カプセルフリーHIP処理後のW粉末層13の相対密度を97%とし、かつカプセルフリーHIP処理後の焼結体を中心で切断し、各層2mmになるように仕上げたことを除いて、実施例2と同様に、10種の傾斜機能材料を作成した。

【0044】これら傾斜機能材料のクラックの発生の有無を染色浸透探傷により調べたところ、クラック発生率（クラック数/試作数）は0p/10pであり、クラックは全く観察されなかった。

【0045】比較例1

この比較例は、第2の発明に対する比較例である。図2に示すW粉末層13として、平均粒径1 μ mのW粉末を用いることにより、カプセルフリーHIP処理後のW粉末層13の相対密度を97%としたことを除いて、実施例2と同様に、10種の傾斜機能材料を作成した。

【0046】これら傾斜機能材料のクラックの発生の有無を染色浸透探傷により調べたところ、クラック発生率（クラック数/試作数）は10p/10pであり、すべての試料にクラックの発生が認められた。

【0047】以上の実施例2、実施例3、及び比較例1から、中心層の相対密度が90%以上の高密度である場合には、カプセルフリーHIP処理後の焼結体を中心で切断して、Cu溶浸処理を行う必要があることがわか

※50 る。

【0048】実施例4

この実施例は、第3の発明に係るものである。図3に示すように、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のW粉末層21、平均粒径 $9\mu\text{m}$ のW粉末層22、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のW粉末層23、平均粒径 $1\mu\text{m}$ のW粉末層24、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のW粉末層25、平均粒径 $9\mu\text{m}$ のW粉末層26、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のW粉末層27を積層し、これを 147MPa の圧力で成形した。得られた成形体の大粒径のW粉末層22、26には、10個の試料につき、クラックや割れは全く認められなかった。

【0049】この成形体を水素雰囲気で 2073K で 28.8ks 、焼結した。次いで、 176MPa の圧力、 2073K で 14.4ks 、カプセルフリーHIP処理を行った。

【0050】次に、W粉末層24の中心で切断し、更にW粉末層21とW粉末層22との間、W粉末層26とW粉末層27との間でそれぞれ切断し、研磨した。その後、 98MPa の圧力、 1373K で 7.2ks 、Cu溶浸キャニングHIP処理を行った。最後に、仕上げ加工を行い、 60mm 四方、 2mm の厚さの層が3層積層され、W粉末層22及び26に対応する層の側にCu層が設けられた傾斜機能材料が得られた。

【0051】なお、3層の相対密度は、高密度側から順に、 97% 、 80% 、 60% であった。

比較例2

この比較例は、第3の発明に対するものである。

【0052】図4に示すように、平均粒径 $9\mu\text{m}$ のW粉末層31、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のW粉末層32、平均粒径 $1\mu\text{m}$ のW粉末層33、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のW粉末層34、平均粒径 $9\mu\text{m}$ のW粉末層35を積層し、これを 147MPa の圧力で成形した。得られた成形体の大粒径のW粉末層31、36には、5個の試料につき、割れが認められた。

*【0053】この成形体を水素雰囲気で 2073K で 28.8ks 、焼結した。次いで、 176MPa の圧力、 2073K で 14.4ks 、カプセルフリーHIP処理を行った。

【0054】次に、W粉末層33の中心で切断し、研磨した。その後、 98MPa の圧力、 1373K で 7.2ks 、Cu溶浸キャニングHIP処理を行った。最後に、仕上げ加工を行い、 60mm 四方、 2mm の厚さの層が3層積層され、W粉末層31及び35に対応する層の側にCu層が設けられた傾斜機能材料が得られた。

【0055】なお、3層の相対密度は、高密度側から順に、 97% 、 80% 、 60% であった。実施例4及び比較例2から、大粒径のW粉末層をそれより粒径の小さいW粉末層で挟むことにより、成形後の割れやクラックを防止することが出来ることがわかる。

【0056】実施例5

この実施例は、第4の発明に係るものである。図5に示すように、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のW粉末層41、平均粒径 $9\mu\text{m}$ のW粉末層42、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のW粉末層43、平均粒径 $1\mu\text{m}$ のW粉末層44、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のW粉末層45、平均粒径 $9\mu\text{m}$ のW粉末層46、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のW粉末層47を積層し、これを 147MPa の圧力で成形した。

【0057】この成形体を水素雰囲気で 2073K で 28.8ks 、焼結し、 $60\text{mm}\times 110\text{mm}\times$ 厚さ 16mm の焼結体を得た。焼結は、昇温の温度勾配を、 $0.05^\circ\text{C}/\text{s}$ 、 $0.08^\circ\text{C}/\text{s}$ 、 $0.12^\circ\text{C}/\text{s}$ 、 $0.17^\circ\text{C}/\text{s}$ 、 $0.22^\circ\text{C}/\text{s}$ 、 $0.28^\circ\text{C}/\text{s}$ 、 $0.33^\circ\text{C}/\text{s}$ 、 $0.38^\circ\text{C}/\text{s}$ 、 $0.42^\circ\text{C}/\text{s}$ と変化させて行った。焼結後の各層間のクラックの発生を顕微鏡により観察したところ、下記表2に示す結果を得た。

【0058】

【表2】

温度勾配 ($^\circ\text{C}/\text{s}$)	0.05	0.08	0.12	0.17	0.22	0.28	0.33	0.38	0.42
層間でのクラック発生率 (クラック数/試作数)	5P /5P	5P /5P	2P /5P	0P /5P	0P /5P	0P /5P	0P /5P	2P /5P	5P /5P

【0059】上記表から明らかなように、 $0.17\sim 0.33^\circ\text{C}/\text{s}$ の温度勾配では、焼結後の各層間にクラックの発生が認められないのに対し、この範囲外の温度勾配では、いずれも各層間でクラックの発生が観察された。

【0060】

【発明の効果】以上説明したように、第1の発明によると、高密度側に延性を有する高融点金属又は合金層が設けられているため、傾斜機能材料は、溶浸された低融点材料の凝固収縮による熱応力に充分に耐え、クラックが生ずることがない。また、第2の発明によると、粒径の※50

40※分布が上下で対称の形で成形、焼結が行われているため、傾斜機能材料に反りが生じたり、小粒径高融点材料層にクラックが発生したりすることがない。更に、第3の発明によると、成形の困難な大粒径高融点材料粉末層を2層の小粒径高融点材料粉末層により挟むことにより、大粒径高融点材料粉末層にスプリングバックによりクラックが発生することが防止される。更にまた、第4の発明によると、焼結温度への昇温速度を従来よりも速めることにより、各層の焼結開始温度の相違による影響を少なくすることが出来、各層間におけるクラックの発生を防止することが出来る。

11

【0061】以上のように、本発明によると、溶浸材料の凝固収縮の際の熱応力に耐える傾斜機能材料、及び焼結体に反りが生じたり、クラックが発生することがない傾斜機能材料の製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で用いた積層成形体の構成を示す図。

【図2】 実施例2で用いた積層成形体の構成を示す図。

【図3】 実施例4で用いた積層成形体の構成を示す図。

12

【図4】 比較例2で用いた積層成形体の構成を示す図。

【図5】 実施例5で用いた積層成形体の構成を示す図。

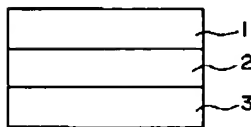
【符号の説明】

1…小粒径高融点金属又は合金粉末層

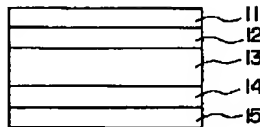
2, 3, 11, 12, 13, 14, 15, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 31, 32, 33, 34, 35, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47…W粉

10 末層

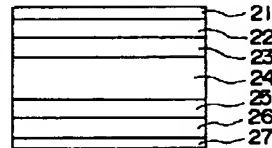
【図1】



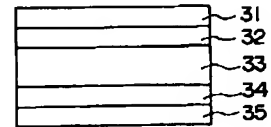
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

